



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 641 817 A2**



EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG



Anmeldenummer: **94111968.7**



Int. Cl.⁶ **C08G 69/44**



Anmeldetag: **01.08.94**



Priorität: **12.08.93 DE 4327024**



Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.03.95 Patentblatt 95/10



Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL



Anmelder: **BAYER AG**

D-51368 Leverkusen (DE)



Erfinder: **Timmermann, Ralf, Dr.**

Scheiblerstrasse 81

D-47800 Krefeld (DE)

Erfinder: **Dujardin, Ralf, Dr.**

Hochheideweg 35

D-47877 Willich (DE)

Erfinder: **Koch, Rainhard, Dr.**

Rybniker Strasse 12

D-51065 Köln (DE)



Thermoplastisch verarbeitbare und biologisch abbaubare aliphatische Polyesteramide.



Die Erfindung betrifft thermoplastisch verarbeitbare aliphatische Polyesteramide, die biologisch abbaubar (kompostierbar) sind.

EP 0 641 817 A2

Die Erfindung betrifft thermoplastisch verarbeitbare aliphatische Polyesteramide, die biologisch abbaubar (kompostierbar) sind.

Bekannt ist, daß aliphatische Polyester sehr gut biologisch abbaubar sind. Allerdings sind es niedrigschmelzende (50 bis 70 °C) Wachse ohne ausreichende mechanische Eigenschaften.

Dagegen sind technische Polyamide (z.B. PA 6 und 66) Materialien, die sehr gute mechanische Eigenschaften aufweisen, aber überhaupt nicht biologisch abbaubar sind. (S. Huang, Biodegradation in Comprehensive Polymer Science, Vol. 6, chap. 21, Pergamon Press Oxford 1989).

Polyesteramid-Copolymere sind prinzipiell bekannt (Polyesters in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering 2nd Ed. Wiley and Sons New York, Vol. 12 p. 59 60).

Ihre Hauptanwendung sind Schmelzklebstoffe. Dies sind Materialien, die speziell durch Einbau von speziellen langkettigen Carbonsäuren, z.B. Dimerfettsäuren bzw. Mischungen von cycloaliphatischen Diaminen auf niedrige Schmelzpunkte und verzögerte Kristallisation optimiert werden (Bsp. EP 0 027 944). Sie weisen keinerlei mechanische Eigenschaften für die Herstellung von Gebrauchsgegenständen auf. Außerdem zeigen sie keine biologische Abbaubarkeit.

Auch biologisch abbaubare Polyesteramide auf Basis natürlicher Aminosäuren sind beschrieben. Allerdings weisen sie keinerlei mechanische Eigenschaften, die für die Herstellung von Gebrauchsgegenständen notwendig sind, auf. Zudem ist ihre Herstellung über eine aufwendige Schutzgruppentechnik, da es sich in der Regel um natürliche Aminosäuren in Kombination mit Hydroxycarbonsäuren handelt, sehr umständlich. Die erreichten Molekulargewichte dieser Polymeren sind nicht besonders hoch und übersteigen selber 10 000 [Polym. Bull. 28 (1992) 301-307].

J. Appl. Polym. Sci. (1979) 1701-1711 beschreibt die Synthese von Copolyamidestern durch Blenden von Polyamid 6 und Polycaprolacton. Der Abbau dieser Materialien wird beschrieben, aber keine Mechanik angegeben. Die Umesterung zwischen diesen beiden Polymeren erfolgt nur sehr langsam und unvollständig. Diese Herstellmethode ist daher zur Produktion von Thermoplasten mit reproduzierbaren Eigenschaften nicht geeignet.

Das J. Appl. Polym. Sci. 27 (1982) 1809-1822 beschreibt aliphatische Polyesteramide, die über Säurechloride, Diol und Diamin hergestellt werden. Diese Herstellungsweise ist sehr aufwendig. Es ist mit keinem Wort eine biologische Abbaubarkeit bzw. Kompostierbarkeit erwähnt.

EP 0 069 475 beschreibt die Synthese von aliphatischen Polyesteramiden aus Diolen, Dicarbonsäuren und amid-formenden Komponenten. Die Kettenlänge der eingesetzten Dicarbonsäuren beträgt 9 bis 12 C-Atome, die der Aminocarbonsäuren 11 bzw. 12 und der Dicarbonsäuren für das Salz 9 bis 12 C-Atome. Über einen möglichen Abbau wird nichts gesagt.

Biologisch abbaubare Poly(ester-amide) aus Milchsäure, Diaminen und Dicarbonsäuredichloriden (US-Pat. 4 343 931 US-Pat. 4 529 792) bzw. aus Caprolacton und Caprolactam (Jap. Pat. 79 119 593, Jap. Pat. 79 119 594) sind ebenfalls bekannt, sie sind jedoch aufwendig herzustellen.

Die Herstellung von Poly(ester-amiden) durch Umsetzung von säureterminierten aliphatischen Esterprepolymeren mit aromatischen Diisocyanaten ist bekannt (siehe beispielsweise US 4 129 715, EP 0 275 988). Eine biologische Abbaubarkeit dieser Materialien wird jedoch nicht gelehrt.

Hauptproblem der beschriebenen Polyesteramide ist neben der teilweise fehlenden Abbaubarkeit und der sehr aufwendigen Synthese das relativ geringe Molekulargewicht, das man erhält. Relative Viskositäten gemessen als 0,5 gew.-%ige Lösungen dieser Polymere in m-Kresol von über 2,0 sind bisher nicht beschrieben worden. Diese Molekulargewichte sind aber zum Erreichen guter mechanischer Eigenschaften und für die Verarbeitung z.B. zu Blasfolien unbedingt notwendig.

Übertaschenderweise wurde nun gefunden, daß Polyesteramide mit hohen Molekulargewichten und mit Estergehalten zwischen 30 und 70 Gew.-% leicht und reproduzierbar herstellbar sind sowie gute mechanische Eigenschaften auch zur Herstellung von transparenten Folien und eine gute biologische Abbaubarkeit bzw. Kompostierbarkeit aufweisen.

Das ist umso überraschender, da der biologische Abbau vom Molekulargewicht abhängt und mit zunehmendem Molekulargewicht immer schlechter werden sollte (Kinoshita et. al., Agric. Biol. Chem. 39 - (1975) 1219). In unserem Fall führen aber auch sehr hochmolekulare Polyesteramide mit geringen Anteilen an Ester noch zu einem sehr guten biologischen Abbau.

Gegenstand der Erfindung sind kompostierbare thermoplastisch verarbeitbare hochmolekulare Copolymere, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie aliphatische Ester- und aliphatische Amidstrukturen enthalten und Schmelzpunkte von mindestens 75 °C aufweisen, der Gewichtsanteil der Esterstrukturen zwischen 30 und 70 %, der Anteil der Amidstrukturen zwischen 70 und 30 % beträgt.

Die erfindungsgemäßen Copolymere haben ein mittleres Molekulargewicht (M_w ermittelt nach Gelchromatographie in m-Kresol gegen Standard Polystyrol) von 10 000 bis 300 000, vorzugsweise 20 000 bis 150 000.

1 g der erfindungsgemäßen Copolymere rufen in 250 ml ASTM-Nährsalzlösung bei einem pH-Wert von 6,8, angereicht mit 2 ml eines Extraktes aus Gartenkompost bei Schwenken mit 220 Upm bei 37 °C unter Luftzutritt innerhalb von höchstens zwei Wochen das Wachstum von mindestens 30 mg l Biomasse hervor und zeigen unter den gleichen Bedingungen innerhalb von höchstens vier Wochen eine Gewichtsabnahme von mindestens 10 Gew.-%.

Die Synthese der erfindungsgemäßen Polyesteramide erfolgt durch Mischen der amid- bzw. esterbildenden Ausgangskomponenten und Polymerisation bei erhöhter Temperatur unter Eigendruck und anschließendem Abdestillieren des Reaktionswassers sowie überschüssiger Monomere im Vakuum und bei erhöhter Temperatur.

Materialien auf Basis abgewandelter Naturstoffe weisen teilweise zwar gute biologische Abbaubarkeit auf, besitzen aber in der Regel keine guten mechanischen Eigenschaften, z.B. Cellulose. Zum Erreichen einer thermoplastischen Verarbeitung zusammen mit guten mechanischen Eigenschaften müssen aber normalerweise Additive, auch Polymere, verwendet werden, die die vollständige biologische Abbaubarkeit erschweren.

Völlig überraschend für den Fachmann ist es, daß Polymere mit so hohen Schmelzpunkten noch einen so guten biologischen Abbau zeigen. In ACS Symp. Ser. 433 (1990) S. 136-148 wird die Abhängigkeit des biologischen Abbaus vom Schmelzpunkt der Polymeren untersucht. Es wurde gefunden, daß Polymere mit einem Schmelzpunkt größer als 75 °C keinen nennenswerten Abbau mehr zeigen. Die in der vorliegenden Erfindung beschriebenen Polymere haben aber Schmelzpunkte, die weit über diese gefundenen Grenzen liegen und einen sehr guten biologischen Abbau zeigen.

Die Anordnung der Ester bzw. Amidsegmente erfolgt schon allein durch die Synthesebedingungen rein statistisch, d.h. diese Verbindungen sind nicht als thermoplastische Elastomere sondern als Thermoplaste zu bezeichnen.

Die Struktur von thermoplastischen Elastomeren wird in der Fachliteratur mit "gleichzeitigem Vorliegen weicher und elastischer Segmente mit hoher Dehnbarkeit und niedriger Glastemperatur (T_g -Wert) sowie harter und kristallisierbarer Segmente mit geringer Dehnbarkeit, hohem T_g -Wert und der Neigung zur Assoziatbildung (Vernetzung)" (W. Hofmann, "Thermoplastische Elastomere - Stoffklassen und Versuch einer Klassifikation", Kunststoffe 77 (1987) 767 bis 776) beschrieben.

Diese Segmentanordnung ist nicht gegeben.

Allerdings sind auch Blockcopolymere mit Ester- und Amidstrukturen, die die erfindungsgemäße Zusammensetzung haben, kompostierbar. Ihre Synthese ist aber bedeutend aufwendiger (Castaldo et. al., J. Appl. Polym. Sci. 27 (1982) 1809-1822).

Die bei der erfindungsgemäßen Synthese verwendeten Monomere können aus folgenden Gruppen stammen

Dialkohole wie Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,3-Propandiol, 1,6-Hexandiol, Diethylenglykol u.a. und/oder Dicarbonsäure wie Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure u.a. auch in Form ihrer jeweiligen Ester (Methyl-, Ethyl- usw.)

und/oder Hydroxycarbonsäuren und Lactone wie Caprolacton u.a.

und/oder Aminoalkohole wie Ethanolamin, Propanolamin usw.

und/oder cyclische Lactame wie ϵ -Caprolactam oder Laurinlactam usw.

und/oder ω -Aminocarbonsäuren wie Aminocapronsäure usw.

und/oder Mischungen (1:1 Salze) aus Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Bernsteinsäure usw. und Diaminen wie Hexamethyldiamin, Diaminobutan usw. enthalten

Ebenso können sowohl hydroxyl- oder säureterminierte Polyester mit Molekulargewichten zwischen 200 und 10 000 als esterbildende Komponente eingesetzt werden.

Die Synthese kann sowohl nach der "Polyamid-methode" durch stöchiometrisches Mischen der Ausgangskomponenten gegebenenfalls unter Zusatz von Wasser und anschließendes Entfernen von Wasser aus dem Reaktionsgemisch als auch nach der "Polyester-methode" durch Zugabe eines Überschusses an Diol mit Veresterung der Säuregruppen und nachfolgender Umesterung bzw. Umamidierung dieser Ester erfolgen. In diesem zweiten Fall wird neben Wasser auch der Überschuß an Glykol wieder abdestilliert.

Bevorzugt werden bei der Synthese Caprolactam, Diol und Dicarbonsäure in der gewünschten Stöchiometrie gemischt.

Die erfindungsgemäßen Polyesteramide können weiterhin 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-% an Verzweigern enthalten. Diese Verzweiger können z.B. trifunktionelle Alkohole wie Trimethylolpropan oder Glycerin, tetrafunktionelle Alkohole wie Pentaerythrit, trifunktionelle Carbonsäuren wie Citronensäure sein. Die Verzweiger erhöhen die Schmelzviskosität der erfindungsgemäßen Polyesteramide soweit, daß Extrusionsblasformen mit diesen Polymeren möglich wird. Der biologische Abbau dieser Materialien wird

dadurch nicht behindert.

Erfindungsgemäße aliphatische Polyesteramide haben Esteranteile zwischen 35 und 80 Gew.-%, enthaltend aliphatische Dialkohole mit einer Kettenlänge von C_2-C_{12} , bevorzugt C_2-C_6 , aliphatische Dicarbonsäuren oder deren Ester mit einer Kettenlänge von C_2-C_{12} , bevorzugt C_2-C_6 , ω -Aminocarbonsäuren mit einer Kettenlänge von C_2-C_{12} , bevorzugt C_2-C_6 bzw. cyclischen Lactamen mit einer Ringgröße von C_4-C_{12} , bevorzugt C_4-C_6 bzw. einem 1:1-Salz aus aliphatischer Dicarbonsäure und aliphatischem Diamin mit einer Kettenlänge von C_2-C_{12} , bevorzugt C_2-C_6 , mit gegebenenfalls 0.01 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0.01 bis 2 Gew.-% an Verzweiger. Sie haben einen Schmelzpunkt von mehr als 75°C und ein Molekulargewicht $M_w > 30\,000$.

Das Biomassewachstum auf dem Polymeren beträgt mindestens 30 mg/l innerhalb von 2 Wochen.

Bei der Herstellung werden die amid- bzw. esterbildenden Ausgangskomponenten miteinander gemischt und bei erhöhter Temperatur gegebenenfalls unter Eigendruck polymerisiert und im Vakuum und bei erhöhter Temperatur das Reaktionswasser sowie überschüssige Monomere abdestilliert.

Die aliphatischen Polyesteramide haben Esteranteile zwischen 35 und 65, besonders bevorzugt 35 und 55 Gew.-% aliphatische Polyester.

Die aliphatischen Polyesteramide haben vorzugsweise als cyclisches Lactam Caprolactam und als esterbildene Komponenten 1,4-Butandiol und Adipinsäure.

Die aliphatischen Polyesteramide können aus dem 1:1 Salz aus aliphatischer Dicarbonsäure und aliphatischem Diamin, vorzugsweise dem "AH-Salz" aus Adipinsäure und 1,6-Hexamethyldiamin hergestellt werden.

Bevorzugte aliphatische Polyesteramide enthalten als Aminocarbonsäurebaustein die 6-Aminohexansäure.

Die aliphatischen Polyesteramide können als Zusatzstoffe von 0 bis 50 Gew.-% anorganische oder organische Füll- bzw. Verstärkungsstoffe, mineralische Füllstoffe, UV-Stabilisatoren, Antioxidantien, Pigmente, Farbstoffe, Nukleierungsmittel, Kristallisationsbeschleuniger bzw. -verzögerer, Fließhilfsmittel, Gleitmittel, Entformungsmittel, Flammenschutzmittel sowie modifizierte bzw. nicht modifizierte Kautschuke enthalten.

Die aliphatischen Polyesteramide können zur Herstellung von biologisch abbaubaren oder kompostierbaren Formkörpern wie Folien, Fasern, Spritzgußartikel usw. verwendet werden sowie als Trennmittel, Weichmacher, Beschichtungsmaterial, Klebstoff etc.

Die Polykondensation kann weiterhin durch den Einsatz von bekannten Katalysatoren beschleunigt werden. Sowohl die bekannten Phosphorverbindungen, die die Polyamidsynthese beschleunigen als auch saure Katalysatoren und Salze wie Oxide, Acetate von Mg, Zn, Ca usw. für die Veresterung wie auch Kombinationen aus den beiden sind zur Beschleunigung der Polykondensation möglich.

Die Katalysatoren dürfen die Kompostierbarkeit allerdings nicht beeinflussen.

Weiterhin kann die Polykondensation durch die Verwendung von Lysin oder Lysinderivaten beeinflusst werden, das sowohl die Kondensation beschleunigt als auch zu verzweigten Produkten führt (siehe DE3 831 709 zur Beschleunigung der Polyamidkondensation durch Lysin und Lysinderivaten).

Die erfindungsgemäßen kompostierbaren thermoplastisch verarbeitbaren Kunststoffe können gegebenenfalls mit üblichen Additiven wie beispielsweise Weichmachern, Schlagzähmodifikatoren, Flammenschutzmitteln, Hydrophobierungsmitteln, Nukleierungsmitteln und oder anderen Mitteln ausgerüstet werden, wobei bei den kompostierbaren Materialien darauf zu achten ist, daß die Kompostierbarkeit nicht beeinträchtigt wird.

Die erfindungsgemäßen thermoplastisch verarbeitbaren Polyesteramide können alleine oder mit den genannten Additiven versetzt, mit üblichen Füllstoffen gefüllt werden, wobei bei den kompostierbaren Materialien auch hierbei darauf zu achten ist, daß die Kompostierbarkeit durch diese Zusätze nicht beeinträchtigt wird. Geeignet ist z.B. Talkum.

Die erfindungsgemäßen Copolymeren können beispielsweise zu Folien verarbeitet werden und vorteilhafterweise als kompostierbare Müllbeutel oder Milchfolien eingesetzt werden. Ebenso können sie beispielsweise in üblicher Weise zu Formkörpern spritzgegossen werden, die nach dem Gebrauch kompostiert werden können.

Ebenso ist die Verwendung als Beschichtungsmaterial z.B. auf Papier oder Cellulosevlies und als Klebstoff oder Leim z.B. in Laminaten möglich. Auch eine Verwendung als Trennmittel, Weichmacher und ähnlichen Anwendungen ist möglich.

Weitere Verwendungsmöglichkeiten sind im Bereich Fasern und Filamente denkbar.

Beispiele

Die erfindungsgemäße Eigenschaft der biologischen Abbaubarkeit bzw. Kompostierbarkeit wird wie folgt definiert:

- Die zu testenden Polymere werden in einem Flüssigmedium nach ASTM G22 (Zusammensetzung Tab. 1) mit einer Mischung von Mikroorganismen aus Gartenkompost unter Schwenken (220 upm) und Luftzutritt bei 37°C inkubiert. Hierzu wird ca. 1 g des Polymeren in mehreren cm²-großen Stücken in 250 ml Nährsalz-Lösung in 11 Erlenmeyerkolben mit 2 ml einer Suspension von 10 g Gartenkompost in 100 ml Nährsalzlösung beimpft. Aus der Kompostsuspension werden vorher grobe Teile über ein Feinsieb abgetrennt. Der Trockensubstanz(TS)-Gehalt der Animpfmenge beträgt dann ca. 50 mg. Als Kontrolle zur Messung des abiotischen Gewichtsverlustes der Polymerprobe wird ein Ansatz mit HgCl₂ (500 mg/l) versetzt. Weitere Kontrollansätze enthalten Cellulose (4 g/l, Typ DP 500, Fa. Wolff Walsrode) zur Überprüfung des Wachstums mit einem natürlichen Substrat bzw. werden ohne Zusatz einer C-Quelle zur Bestimmung des Hintergrundwachstums und der TS-Abnahme des Inokulums angesetzt.

Tabelle 1

Zusammensetzung der Nährsalzlösung nach ASTM G22	
KH ₂ PO ₄	0.7 g
K ₂ HPO ₄	0.7 g
MgSO ₄ · 7H ₂ O	0.7 g
NH ₄ NO ₃	1.0 g
NaCl	0.005 g
FeSO ₄ · 7H ₂ O	0.002 g
ZnSO ₄ · 7H ₂ O	0.002 g
MnSO ₄ · H ₂ O	0.001 g
H ₂ O dest.	1000 g

- Zur Bestimmung des TS-Gehaltes der wasserlöslichen Anteile (Polymer bzw. Polymerreste, Biomasse und Inokulum) wird der gesamte Inhalt eines Kolbens abzentrifugiert, einmal in 0.05 M Phosphatpuffer gewaschen und der unlösliche Rest bei 80°C mindestens 48 h getrocknet. In Parallelkolben wird die Biomasse und das reine Inokulum bestimmt. Durch Subtraktion dieser Meßgrößen kann der Anteil der Polymerreste errechnet werden.

- Zur Messung der Biomasse wird ebenfalls der gesamte Inhalt eines Kolbens aufgearbeitet. Hierzu wird eine Modifizierung der Adenosintriphosphat(ATP)-Bestimmung der Firma Lumac-3M verwendet: 10 Minuten nach der Zugabe des Reaktivreagenzes (Lumac) werden 2.5 ml einer 33 %igen Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung zugegeben. Dies führt zu einer vollständigen ATP-Freisetzung aus der gesamten Biomasse innerhalb von 30 Sekunden. Nach dieser Zeit kann der ATP-Gehalt nach der üblichen Luciferase-Reaktion nach Angaben von Lumac bestimmt werden. Zur Korrelation des ATP-Gehaltes mit der Trockensubstanz wird eine 24h-Kultur von *Kl. planticola* mitgemessen, deren ATP TS-Verhältnis vorher bestimmt wird.

- Als gut kompostierbar im erfindungsgemäßen Sinn werden alle Proben bezeichnet, die unter den obengenannten Bedingungen innerhalb von maximal zwei Wochen ein Biomassewachstum auf dem Polymeren von mindestens 30 mg/l ermöglichen.

Nicht kompostierbar im erfindungsgemäßen Sinn sind Proben, die unter den oben genannten Bedingungen innerhalb von maximal 2 Wochen ein Biomassewachstum von höchstens 15 mg/l ermöglichen.

- Aus den erfindungsgemäßen Polyesteramiden in den Beispielen 1 bis 6 ließen sich nach bekannten technischen Verfahren Blasfolien, Fasern und Spritzgußartikel in jeglicher Form herstellen.

1. Polyesteramid aus Adipinsäure, Butandiol und Aminocaprinsäure mit 45 Gew.-% Esteranteil

- 146 g (1 mol) Adipinsäure, 90 g (1 mol) 1,4-Butandiol und 131 g (0,1 mol) 6-Aminocaprinsäure werden zusammengegeben und innerhalb von 30 min auf 120°C hochgeheizt. Nach 2 h bei dieser Temperatur wird auf 220°C hochgeheizt und Vakuum angelegt. Zum Schluß wird mit Ölpumpenvakuum 4 h bei 220°C auspolymerisiert. Man erhält ein hellgelbes Produkt, das sich granulieren läßt. Der Schmelzpunkt laut DSC beträgt 125°C. Die relative Viskosität (1-gew.-%ig in m-Kresol bei 25°C) beträgt 2,2.

Das Molekulargewicht M_n beträgt 22 700, M_w 69 700 (gemessen in m-Kresol als Lösungsmittel, Polystyrol-Eichung). Im biologischen Abbautest zeigt das Material einen Mikробenbewuchs von 90 mg in 14 Tagen.

- 5 2. Polyesteramid aus Adipinsäure, Butandiol und Aminocaprönsäure mit 45 Gew.-% Esteranteil

146 g (1 mol) Adipinsäure, 180 g (2 mol) 1,4-Butandiol und 131 g (1 mol) 6-Aminocaprönsäure werden zusammengegeben und langsam auf 170 °C hochgeheizt. Ab hier beginnt die Wasserabspaltung. Abhängig von der Heftigkeit der Destillation wird auf 220 °C hochgeheizt und Vakuum angelegt. Zum Schluß wird mit
10 Ölpumpenvakuum 4 h bei 240 °C auspolymerisiert. Man erhält ein hellgelbes Produkt, das sich granulieren läßt. Der Schmelzpunkt laut DSC beträgt 127 °C. Die relative Viskosität (1-gew.-%ig in m-Kresol bei 25 °C) beträgt 2,5.

Im biologischen Abbautest zeigt das Material einen Mikробenbewuchs von 60 mg in 14 Tagen.

- 15 3. Polyesteramid aus Adipinsäure, Butandiol und ϵ -Caprolactam mit 50 Gew.-% Esteranteil

146 g (1 mol) Adipinsäure, 90 g (1 mol) 1,4-Butandiol und 200 g (1,77 mol) Caprolactam werden zusammengegeben und im Autoklaven unter Eigendruck langsam auf 170 °C hochgeheizt. Nach einer Zeit von 3 h wird entspannt und Wasser abdestilliert. Abhängig von der Heftigkeit der Destillation wird auf
20 220 °C hochgeheizt und Vakuum angelegt. Zum Schluß wird mit Ölpumpenvakuum 4 h bei 240 °C auspolymerisiert. Man erhält ein hellgelbes Produkt, das sich granulieren läßt. Der Schmelzpunkt laut DSC beträgt 130 °C. Die relative Viskosität (1-gew.-%ig in m-Kresol bei 25 °C) beträgt 2,9.

Im biologischen Abbautest zeigt das Material einen Mikробenbewuchs von 74 mg in 14 Tagen.

- 25 4. Polyesteramid aus Adipinsäure, Hexandiol und Aminocaprönsäure mit 50 Gew.-% Esteranteil

146 g (1 mol) Adipinsäure, 90 g (1 mol) 1,4-Butandiol und 232 g (1,77 mol) 6-Aminocaprönsäure werden zusammengegeben und langsam auf 170 °C hochgeheizt. Ab hier beginnt die Wasserabspaltung. Abhängig von der Heftigkeit der Destillation wird auf 220 °C hochgeheizt und Vakuum angelegt. Zum
30 Schluß wird mit Ölpumpenvakuum 4 h bei 240 °C auspolymerisiert. Man erhält ein hellgelbes Produkt, das sich granulieren läßt. Der Schmelzpunkt laut DSC beträgt 115 °C. Die relative Viskosität (1-gew.-%ig in m-Kresol bei 25 °C) beträgt 2,76.

Im biologischen Abbautest zeigt das Material einen Mikробenbewuchs von 82 mg in 14 Tagen.

- 35 5. Polyesteramid aus Butandiol und dem 1:1 Salz aus Adipinsäure, Hexamethylendiamin ("AH-Salz") mit 60 Gew.-% Esteranteil

146 g (1 mol) Adipinsäure, 90 g (1 mol) 1,4-Butandiol und 154 g (0,59 mol) Salz aus Hexamethylendiamin und Adipinsäure ("AH-Salz") werden zusammengegeben und langsam auf 170 °C hochgeheizt. Ab
40 hier beginnt die Wasserabspaltung. Abhängig von der Heftigkeit der Destillation wird auf 220 °C hochgeheizt und Vakuum angelegt. Zum Schluß wird mit Ölpumpenvakuum 4 h bei 240 °C auspolymerisiert. Man erhält ein hellgelbes Produkt, das sich granulieren läßt. Der Schmelzpunkt laut DSC beträgt 153 °C. Die relative Viskosität (1-gew.-%ig in m-Kresol bei 25 °C) beträgt 2,85.

Im biologischen Abbautest zeigt das Material einen Mikробenbewuchs von 72 mg in 14 Tagen.

45

6. Polyesteramid aus einem säureterminierten Oligoester aus Adipinsäure und Butandiol sowie aus Hexamethylendiamin und ϵ -Caprolactam mit 40 Gew.-% Esteranteil

346 g (1 mol) säureterminierter Oligoester aus Butandiol und Adipinsäure (SZ 320), 116 g (1 mol) 1,6-Hexamethylendiamin und 72,3 g (0,64 mol) Caprolactam werden zusammengegeben und im Autoklaven unter Eigendruck langsam auf 170 °C hochgeheizt. Nach einer Zeit von 3 Stunden wird entspannt und Wasser abdestilliert. Abhängig von der Heftigkeit der Destillation wird auf 220 °C hochgeheizt und Vakuum
50 angelegt. Zum Schluß wird mit Ölpumpenvakuum 4 Stunden bei 240 °C auspolymerisiert. Man erhält ein hellgelbes Produkt, das sich granulieren läßt. Der Schmelzpunkt laut DSC beträgt 123 °C. Die relative Viskosität (1 gew.-%ig in m-Kresol bei 25 °C) beträgt 2,8.

55

Im biologischen Abbautest zeigt das Material einen Mikробenbewuchs von 102 mg in 14 Tagen.

Vergleichsbeispiel 1 (reines PA 6)

Ein handelsübliches Polyamid 6 mit mittlerer Molmasse (η_{rel} von 2.9 in m-Kresol) und einem Schmelzpunkt nach DSC von 220 °C zeigt keinerlei Abbau unter den o.a. Bedingungen.

Vergleichsbeispiel 2 (reines Polyester)

146 g (1 mol) Adipinsäure und 90 g (1 mol) 1.4-Butandiol werden zu einem hochmolekularen Polyester umgesetzt. Das Polymer hat ein Molekulargewicht (M_n) von 12 500 (gemessen nach GPC, Polycarbonat-Eichung). Der Schmelzpunkt des Polymeren beträgt 52 °C. Das Biomassewachstum beträgt 50 mg/g.

Vergleichsbeispiel 3 (Schmelzkleber)

Ein handelsüblicher Schmelzkleber mit einem Schmelzpunkt lt. DSC von 131 °C zeigt unter den o.a. Bedingungen keinen Abbau.

Patentansprüche

1. Kompostierbare thermoplastisch verarbeitbare hochmolekulare Copolymere, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie aliphatische Ester- und aliphatische Amidstrukturen enthalten und Schmelzpunkte von mindestens 75 °C aufweisen, der Gewichtsanteil der Esterstrukturen zwischen 30 und 70 %, der Anteil der Amidstrukturen zwischen 70 und 30 % beträgt.
2. Verwendung der Polyesteramide gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Folien und Formkörpern.

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 641 817 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
07.08.1996 Patentblatt 1996/32

(51) Int. Cl.⁶: **C08G 69/44**, A61L 17/00,
A61L 27/00

(43) Veröffentlichungstag A2:
08.03.1995 Patentblatt 1995/10

(21) Anmeldenummer: **94111968.7**

(22) Anmeldetag: **01.08.1994**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL

(30) Priorität: **12.08.1993 DE 4327024**

(71) Anmelder: **BAYER AG**
51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:
• **Timmermann, Ralf, Dr.**
D-47800 Krefeld (DE)
• **Dujardin, Ralf, Dr.**
D-47877 Willich (DE)
• **Koch, Rainhard, Dr.**
D-51065 Köln (DE)

(54) **Thermoplastisch verarbeitbare und biologisch abbaubare aliphatische Polyesteramide**

(57) Die Erfindung betrifft thermoplastisch verarbeitbare aliphatische Polyesteramide, die biologisch abbaubar (kompostierbar) sind.

EP 0 641 817 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 11 1968

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D,A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 003, no. 142 (C-065), 24.November 1979 & JP-A-54 119594 (AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL), 17.September 1979, * Zusammenfassung *		C08G69/44 A61L17/00 A61L27/00
D,A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 003, no. 142 (C-065), 24.November 1979 & JP-A-54 119593 (AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL), 17.September 1979, * Zusammenfassung *		
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 003, no. 142 (C-065), 24.November 1979 & JP-A-54 119595 (AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL), 17.September 1979, * Zusammenfassung *		
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 005, no. 071 (C-054), 13.Mai 1981 & JP-A-56 022324 (AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL), 2.März 1981, * Zusammenfassung *		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) C08G A61L
A	--- EP-A-0 030 822 (MINNESOTA MINING & MFG) 24.Juni 1981		
D,A	--- & US-A-4 529 792 (H.T. BARROWS ET AL)		
D,A	--- US-A-4 343 931 (BARROWS THOMAS H) 10.August 1982 -----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchemort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 29.Mai 1996	Prüfer Leroy, A
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		I : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 150 D182 (P04/03)